

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(21) Aktenzeichen: P 38 30 002.8
 (22) Anmeldetag: 31. 8. 88
 (43) Offenlegungstag: 1. 3. 90

(71) Anmelder:

Naumann, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.; Maltzan, Freiherr von, Bernd, Dipl.-Chem. Dr., 1000 Berlin, DE

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

(54) Vorrichtung für eine bewegliche Küvette für vergleichende reflektionsspektroskopische Messungen

Für eine Küvettenanordnung zur diskreten vergleichenden Analyse flüssiger und filmbildender Materialien mit dem Ziel der Erhöhung der Meßgenauigkeit und der Anwendungsbreite photometrischer Methoden besteht die Aufgabe, einen Präsenträger zu entwickeln, der für alle aufgetragenen Proben extrem gleiche Durchstrahlungstiefe sowie völlig identische Aufnahmebedingungen gewährleistet, der gasdicht und leicht zu reinigen ist, so daß er auch für das Arbeiten mit hochgiftigem oder hochinfektiösem Material geeignet ist.

Die Aufgabe wird erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß ein geeignet geformter Trägerkörper, der aus reflektionsfähigem optisch durchlässigem Material besteht, kontinuierlich so durch das Meßstrahlenbündel geführt werden kann, daß einzelne Bereiche der Prismenoberfläche für vergleichende Messungen durchstrahlt werden. Der Querschnitt des als Träger geformten Prismas erlaubt eine einfache oder mehrfache Durchstrahlung der probentragenden Flächen (Fig. 1). In einem entsprechend geformten Küvettenhalter wird die Küvette auf einem Schlitten bewegt.

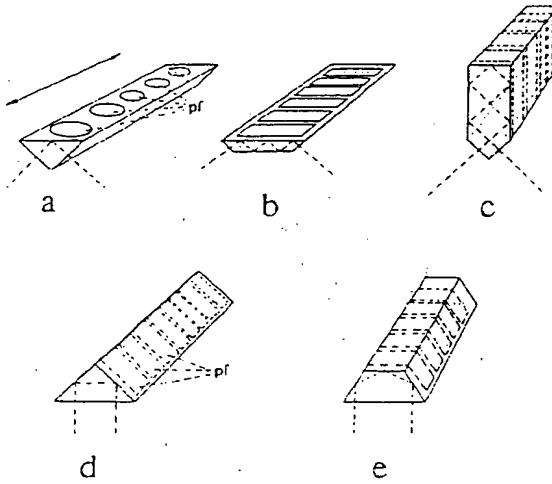


Fig. 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Küvettenanordnung, bestehend aus einer Küvette und einem Küvettenhalter zur diskreten vergleichenden Analyse mindestens eines Probenfeldes filmbildendernder, flüssiger und fester Proben mittels reflektionsspektroskopischer Messungen.

Für Messungen mit abgeschwächter Totalreflektion (ATR) wurden bisher lediglich einzelne separate Küvetten verwendet, die nur eine Probe aufnehmen können.

Dies hat den Nachteil, daß störende konstruktionsbedingte Unterschiede der einzelnen Küvetten auftreten. Die Proben müssen einzeln nacheinander präpariert werden, wodurch unterschiedliche adhäsive Bindungen an die als Träger verwendete Prismenoberfläche auftreten können, bedingt durch die nicht völlig identische Vorbehandlung der Oberfläche der einzelnen Prismen. Weiterhin ist von Nachteil, daß die Präparationsparameter, wie Temperatur, Feuchtigkeit des Mediums über der Probe oder der Partialdruck eines Gases, hierbei nur schwer kontrollierbar für die einzelnen zu analysierenden Proben einheitlich gleich eingestellt werden kann. All dies beeinträchtigt die Qualität der Analysenergebnisse besonders für vergleichende Messungen.

Die bisherigen Küvetten für vergleichende Analysen mit mehreren diskreten Probenfeldern basieren auf Transmissionsmessungen. Hierbei ist eine eventuell notwendige gleiche Probenschichtdicke nur mit technischem Aufwand zu realisieren und mit konstruktionsbedingten Fehlern mehr oder weniger behaftet. Für strahlenundurchlässige Proben, wie z. B. Teere, schwarze Lacke oder pastöse Massen sind derartige Küvetten ungeeignet. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß eine exakte Temperierung der Proben oft nur äußerst schwer kontrollierbar durchgeführt werden kann, da der meistens kristalline Probenträger nur indirekt über die Temperierung seines meistens metallischen Halters erfolgt. Eine direkte Temperierung des Probenmaterials allein ist hierbei nicht möglich.

Messungen, die nach dem bekannten Prinzip der abgeschwächten Totalreflektion (ATR) arbeiten, haben den Vorteil, daß mit extrem geringen Analysenmengen gearbeitet werden kann und die durchstrahlte Probendicke nicht nur sehr gering, sondern auch bei gleicher eingestrahlter Wellenlänge und gleichem optischen Weg gleich ist. Weiterhin brauchen die Proben nicht strahlendurchlässig sein.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Küvettenanordnung gemäß dem Oberbegriff so zu gestalten, daß bei leichter Handhabbarkeit für alle Proben eine exakt gleiche, für die photometrische Analyse vorteilhafte übereinstimmende Schichtdicke gewährleistet ist, die auch gleiche umgebende Bedingungen aufweist, und sowohl für hochgiftige wie auch infektiöse Materialien dicht und leicht zu reinigen ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Küvette mehrere Probenfelder (*pf*) aufweist, als abnehmbare Einheit ausgebildet ist und in dem Küvettenhalter mittels eines mechanischen Antriebes beweglich gelagert ist.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß mehrere zu analysierende Proben nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflektion (ATR) gleichzeitig unter gleichen Bedingungen kontinuierlich vermessen werden können. So kann es bewerkstelligt werden, daß alle Proben auf den Probenfeldern dem exakt gleichen sie umgebenden Medium ausgesetzt

sind, wie z. B. Temperatur, Feuchtigkeit oder Zusammensetzung des über den Proben befindlichen Gasgemisches. Da die Proben nur von einer Oberflächenseite durchstrahlt werden, ist es möglich, sie von der Rückseite direkt zu temperieren, was erheblich exakter erfolgen kann, als indirekt über den Halter und den Probenträger. Weiterhin ist es aber auch möglich, innerhalb einer Messung die diskreten Proben definierten exakt zu bestimmenden unterschiedlichen Temperaturen auszusetzen, wenn man die längliche Abdeckplatte (5) mit einem Temperaturgefälle temperiert. Vorteilhaft ist ferner, daß die Proben aus sehr ähnlichen Materialien, die als Filme untersucht werden und somit kaum mit gleicher Filmdicke herzustellen sind, auf diese Weise mit identischer Tiefe von dem Meßstrahl durchstrahlt werden. Dies gilt auch für völlig lichtundurchlässige Materialien, wie z. B. Teere oder Lacke. Bevorzugt einsetzbar ist die Küvette deshalb für extrem genaue vergleichende chemische, biochemische und mikrobiologische Analysen.

Vorteilhafte Weiterbildung der erfundungsgemäßen Küvettenanordnung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachstehend anhand der schematischen Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 zeigt Querschnitte der länglichen Prismen für einfache (a), für zweifache (d) und für mehrfache (b, c, e) Probendurchstrahlung mit dem skizzierten Strahlenverlauf an der Stirnseite der Prismen.

Fig. 2 zeigt eine schematisierte perspektivische Darstellung der Küvettenanordnung gemäß der Erfindung.

Fig. 3 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den Küvettenhalter in Kastenbauweise, mit der Anordnung der Spiegel und dem Küvettenschlitten, ohne die Küvette. Ein Prisma ist schematisch eingezeichnet.

Fig. 4 zeigt einen Querschnitt durch die gasdichte Küvette mit einem Prisma für eine einfache Durchstrahlung der Probe und eine Aufsicht auf den Küvettenfuß.

Fig. 5 zeigt in perspektivischer Darstellung eine Abdeckplatte mit hervorstehenden Noppen (*np*).

Fig. 6 zeigt einen schematisierten Querschnitt durch eine Küvette mit einer temperierbaren Abdeckplatte, wie in Fig. 5 dargestellt und einem Prisma für mehrfache Probendurchstrahlung.

Fig. 7 zeigt eine schematisierte Darstellung der Küvettenanordnung in Blockbauweise mit dem Küvettenschlitten und Säulenführung ohne Küvette.

Fig. 8 zeigt einen schematisierten Querschnitt eines Küvettenhalters in Blockbauweise mit eingesetzten Spiegeln, dem Reibradantrieb und der Säulenführung ohne Küvette und ohne Küvettenschlitten. Die Position des Prismas ist schematisiert angedeutet. Darunter ein Schnitt durch die Ebene der Säulenführung mit eingesetzten Säulen und der Lagerung mit Linearkugellagern.

Fig. 9 zeigt zwei Ausführungsbeispiele für den Reibradantrieb.

Fig. 10 zeigt den Küvettenschlitten mit Antriebs- und Führungssäule in Aufsicht.

Fig. 1 zeigt verschiedene prismatische Probenträger (4) aus optisch durchlässigem Material. Die Proben können auf den separierten Probenfeldern (*pf*) aufgetragen werden. Für schwach absorbierende Proben kann es von Nutzen sein, daß sie mehrfach durchstrahlt werden, wie z. B. bei der Prismenform (b) oder (e) drei Mal, während bei der Form (a) die Probe einfach durchstrahlt wird. Für zähflüssige oder klebrige Proben ist eine Separierung durch Einfräsen von Vertiefungen in den Pro-

benträger (4) oder Auftragen von Abgrenzungen nicht unbedingt erforderlich. Für dünnflüssige oder wässrige Proben ist dies aber für die Messung begünstigend. Für wässrige Probenlösungen, die zu einem Film eingeengt werden, kann die Abgrenzung der Probenflächen (*pf*) durch Lacke erfolgen, die hydrophil sind, so daß sich der wässrige Probentropfen gleichmäßig über die gesamte Probenfläche (*pf*) aufspannen läßt und wenn nötig z. B. nach dem Eindampfen einen die gesamte Probenfläche überziehenden Film ergibt.

Fig. 2 zeigt in perspektivischer Darstellung eine schematisierte Küvettenanordnung. (1) ist der Küvettenhalter, in dem quer zur optischen Achse der Küvetten- schlitten (3) geführt werden kann. Dieser kann manuell oder durch Motorantrieb mit Hilfe der Antriebswelle (13) über einen Zahnradantrieb und eine Zahnstange (Fig. 4, 16) allgemein bekannten Bauprinzipes bewegt werden. Der Küvettenhalter (1) selbst kann mit Hilfe der entsprechend dimensionierten Ankerplatte (12) in jeder Führung fixiert werden, die in den meisten kommerziellen Spektrometern bereits vorhanden ist. Weiterhin ist in **Fig. 2** die Küvette (2) sichtbar, die mit dem Küvettenfuß (10) auf dem Schlitten (3) fixiert ist. Abgedeckt ist die Küvette mit der Abdeckplatte (5), in die die Ein- und Auslaßstopfen (9) eingearbeitet sind. Die Küvette (2) ist als Einheit abnehmbar und austauschbar.

Der Verlauf des Strahlenbündels ist schematisiert in **Fig. 3** dargestellt. Durch die Umlenkspiegel (11) und Lochblenden (17) wird der Strahl auf die Probenfläche (*pf*) des Probenträgers (4) fokussiert. Die Umlenkspiegel (11) können justierbar (18) angebracht sein, um an verschiedene Positionen des Probenträgers (4) optimal ausgerichtet zu werden. Der Küvettenhalter (1) ist in diesem Ausführungsbeispiel aus einzelnen Platten in Kastenbauweise (1b) zusammengefügt.

Fig. 4 zeigt einen Querschnitt durch die Küvette (2) und den Schlitten (3) im Bereich des Strahlenganges. Mit Stiften (14) wird die Küvette auf dem Schlitten (3) justiert, in dem die entsprechenden Führungsbohrungen vorhanden sind. In den Küvettenfuß (10) ist der Probenträger (4) eingelassen. Die Ausführung des Küvettenfußes ist so gestaltet, daß der meistens empfindliche prismatische Probenträger (4) geschützt wird, wenn die Küvette aus dem Küvettenhalter entfernt und auf einer Unterlage abgestellt wird. Die Dicke des Küvettenfußes (10) und die Führungsstifte (14) verhindern beim Abstellen ein Anschlagen der unteren Kante des Prismas gegen eine Unterlage. Der Probenträger kann durch Einkleben oder über Dichtungen mit dem Abstandhalter (Fig. 6, 7) im Küvettenfuß festgehalten werden. Der Abstandhalter ist als Rahmen (7) so ausgelegt, daß ein O-Ring (6) darumgelegt werden kann und dieser als Dichtung funktioniert. Durch die darüber gelegte Abdeckplatte (5), die mit den Rändelmuttern (Fig. 6, 15) angezogen werden kann, ist ein gas- und mikrobendichter Probenraum geschaffen. Dieser kann über die eingearbeiteten Ein- und Auslaßstopfen (9) begast oder gespült werden. Dies ist besonders beim Arbeiten mit Mikroben von Vorteil, da diese durch Spülen mit Desinfektionsmittel abgetötet werden können, ohne das die Küvette (2) geöffnet werden muß. Diese Lösung gestattet ein einfaches Reinigen des Probenraumes.

Für prismatische Probenträger (4) aus empfindlichen Materialien kann es schädlich sein, die Probenfelder darin einzuarbeiten, da die Prismen dann zerbrechen können. Auch kann das Auftragen von Lacken oder anderen Materialien, die die Probenfelder (*pf*) separieren sollen, die Messungen stören, wenn sie mit in den

Meßstrahl gelangen und diesen absorbieren. Dieser Nachteil kann dadurch behoben werden, daß die Abdeckplatte (5) mit Noppen (*np*) versehen wird (vgl. Fig. 5). Die Analysenproben können auf diese aufgetragen werden und gegen den prismatischen Probenträger (4) gedrückt werden (Fig. 6,pr). Der Rahmen (7) kann gleichzeitig als Abstandhalter ausgelegt sein, so daß ein sehr geringer Abstand zwischen Abdeckplatte (5) und Prisma (4) eingehalten wird. Selbst flüssige Proben können so durch kohäsive und adhäsive Wirkung stabil gehalten und separiert werden.

Auf Grund der direkten Berührung der Noppen (*np*) mit der Probe (*pr*), die auch direkt gemessen wird, ist eine sehr genaue Temperierung dieser Probe möglich, wenn die Abdeckplatte (5) temperierbar ausgeführt wird. Die Temperierung der länglichen Abdeckplatte (5) kann so ausgeführt werden, daß an dem einen Ende der Platte (5) die Temperatur t_1 und an dem anderen Ende eine andere Temperatur t_2 herrscht. Ist die Abdeckplatte aus wärmeleitendem Material, wie z. B. Kupfer, Aluminium oder dessen Legierungen, so stellt sich über den gesamten Bereich der Probenfelder ein Temperaturgefälle so ein, daß die Probenfelder auch exakt, aber definiert unterschiedlich temperiert werden können.

Fig. 7 zeigt in perspektivischer Darstellung ein weiteres Ausführungsbeispiel für den Küvettenhalter (1) mit einem Küvetten- schlitten (3) mit Säulenführung (27), ohne Küvette; **Fig. 8** die dazugehörigen Querschnitte. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Küvettenhalter (1) in Kastenbauweise ist dieser in Blockform (1b) ausgeführt. Er kann also in einer Form gegossen werden oder ist aus einem Block herausgefräst. Dies hat den Vorteil der Vereinfachung in der Herstellung des Küvettenhalters (1b). In einer durch den ganzen Block durchgehende Bohrung (21) für den Meßstrahl können die Spiegel (23) eingesetzt werden, die auf runden abgeschrägten Spiegelköpfen (22) angebracht sind. Dieses hat den Vorteil, daß die Spiegel leicht und genau auf der optischen Achse eingepaßt werden können. Durch seitlich auf die Spiegelköpfe (22) pressende Schrauben und die Fixierschrauben (24) werden diese fixiert. Eine eventuell erforderliche genauere Justierung kann mit den Justierschrauben (25) erfolgen.

Der Küvetten- schlitten (26) wird in diesem Ausführungsbeispiel mit einer Säulenführung (27) (**Fig. 7**) beweglich gelagert. Die Führungssäule (28) wird in dem Lager (29) geführt, das als Gleitlager oder als Linearkugellager (29) ausgelegt ist. Die Antriebssäule (30) wird mit einem Reibradantrieb (31) geführt und durch Drehen dieses bewegt. Der Küvettenhalter (1) kann mit einer Verstellschraube (38) in verschiedene Höhen optimal in den Meßstrahl positioniert werden.

Der Reibradantrieb ist in zwei Ausführungsbeispielen in **Fig. 9a, b** dargestellt. In der einen Ausführung (**Fig. 9a**) werden die beiden konisch geformten Reibräder (32) auf der Antriebswelle (33) durch einen Feder- ring (34) gegen die Führungssäule (30) gedrückt. In der anderen Ausführung (**Fig. 9b**) ist das untere Reibrad (35) fest mit der inneren Welle (36) verbunden, die mit einer Feder durch die Hohlwelle (37) so gezogen wird, daß das untere Reibrad (35) gegen die Führungssäule (30) drückt. Die drehbare Antriebswelle ist in einer Fassung (39) gelagert, die in den Küvettenblock (1) eingeschraubt wird (**Fig. 8**). Jene ist so in diesen eingearbeitet, daß mit ihr die Höhenposition der Antriebssäule (30) und damit des Küvetten- schlittens (3) justiert werden kann.

Fig. 10 zeigt eine Aufsicht und einen Querschnitt des

Küvettenschütt (3) mit der Anordnung der Führungs- und Antriebsäulen.

Die Küvette (2) selbst ist so ausgeführt, daß sie auch ohne den Küvettenhalter (1) zum Kauf angeboten werden kann.

deckplatte (5) durch Vertiefungen separierte umgrenzte Bereiche (Fig. 5, np) enthält.

15. Küvettenanordnung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdeckplatte (5) durch einen Abstandshalter (Fig. 6, 7) zwischen Prisma und Abdeckplatte gehalten wird und die Proben (Fig. 6, pr) zwischen den Noppen (np) und der Prismenoberfläche sind, und seitlich durch ein gasförmiges Medium abgegrenzt und voneinander separiert sind.

16. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdeckplatte (5) temperierbar ist.

17. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdeckplatte (5) durch in der Abdeckplatte (5) befindliche Hohlräume (Fig. 6, 8) mit einer Temperierflüssigkeit temperierbar ist.

18. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine Abdeckplatte (5) mit einem stromleitenden aufheizbaren Material überzogen ist.

19. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdeckplatte (5) mit getrennten Heizungen versehen ist.

20. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdeckplatte (5) mit einem Temperaturgefälle aufgeheizt ist.

21. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdeckplatte (5) mit Ein- und Auslaßkanälen (9) versehen ist.

22. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßstrahlenbündel durch Blenden und Spiegel auf jeweils nur eine Probenfläche (pf) fokussiert ist.

Patentansprüche

1. Küvettenanordnung mit einer Küvette und einem Küvettenhalter zur diskreten Analyse mindestens eines Probenfeldes mittels reflektionsspektroskopischer Messungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Küvette (2) mehrere Probenfelder (pf) aufweist, als abnehmbare Einheit ausgebildet ist und in dem Küvettenhalter (1, 1a, 1b) mittels eines mechanischen Antriebes beweglich gelagert ist. 10
2. Küvettenanordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mechanische Antrieb ein steuerbarer Schlitten ist, der quer zum Meßstrahl beweglich ist. 20
3. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der mechanische Antrieb des Küvettenchlittens ein Zahnradantrieb mit Zahnstange ist. 25
4. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der mechanische Antrieb des Küvettenchlittens ein Reibradantrieb mit Säulenführung ist. 25
5. Küvettenanordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Küvettenhalter (1) in Kastenbauweise (1a) gearbeitet ist (Fig. 3). 30
6. Küvettenanordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Küvettenhalter (1) in einem Block (1b) gearbeitet ist (Fig. 7). 35
7. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Küvette (2) einen länglichen Probenträger (4) mit prismatischen Querschnitt aus optisch durchlässigem Material enthält. 35
8. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der prismatische Querschnitt des länglichen Probenträgers (4) so gestaltet ist, daß die Probe einfach durchstrahlt wird (Fig. 1, a). 40
9. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der prismatische Querschnitt des länglichen Probenträgers (4) so gestaltet ist, daß die Probe mehrfach durchstrahlt wird (Fig. 1, b-e). 45
10. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der prismatische Probenträger (4) Vertiefungen aufweist, durch die die einzelnen Probenfelder (Fig. 1, pf) separiert werden. 50
11. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenträger (4) auf der die Probenfelder (pf) aufweisenden Oberfläche mit einer Materialschicht versehen ist, wobei die Probenfelder (pf) ausgespart sind. 55
12. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Küvette (2) eine Abdeckplatte (5) aufweist. 60
13. Küvettenanordnung nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Küvette (2) eine Abdeckplatte (5) mit gasdichter und mikrobendichter Dichtung (6) aufweist. 65
14. Küvettenanordnung nach einem der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ab-

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

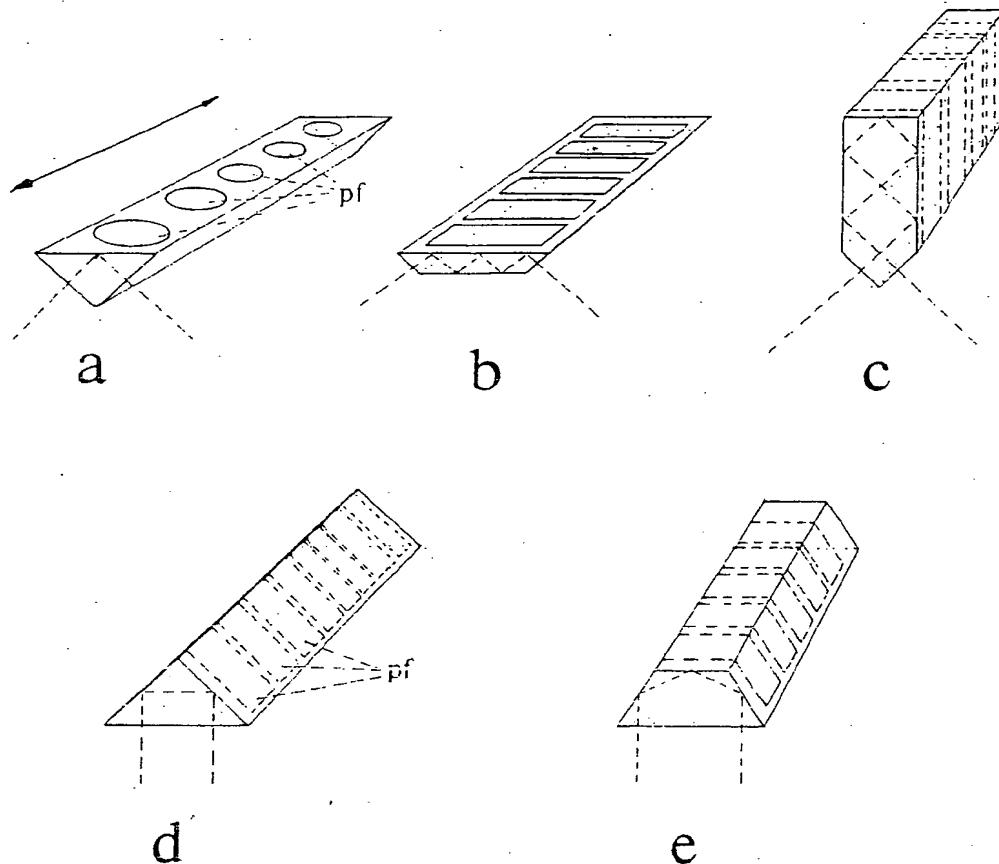


Fig. 1

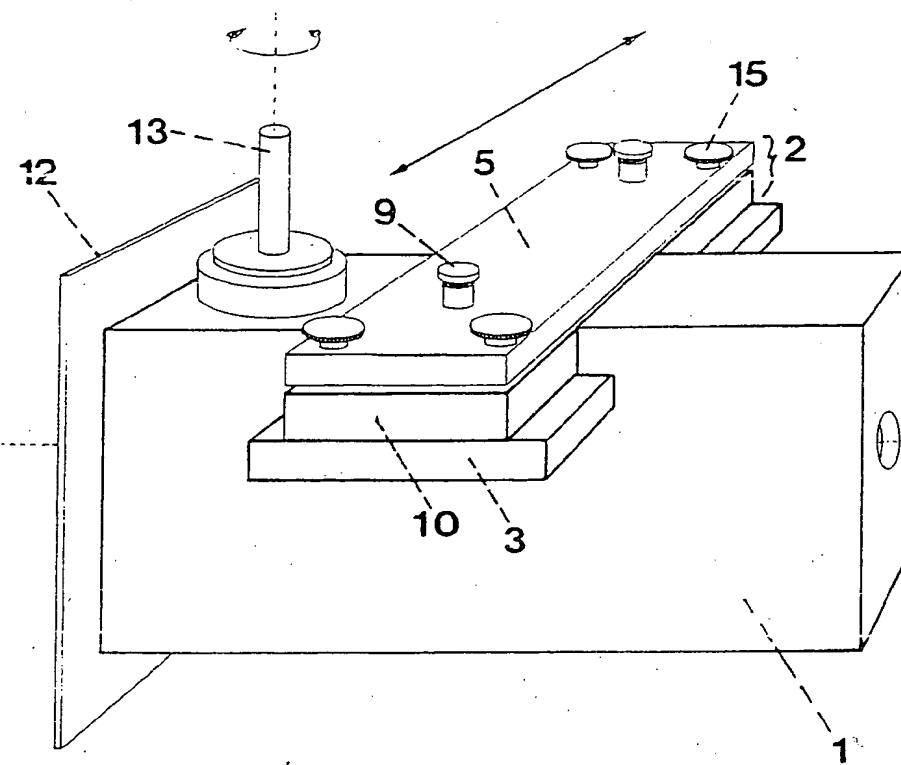


Fig. 2

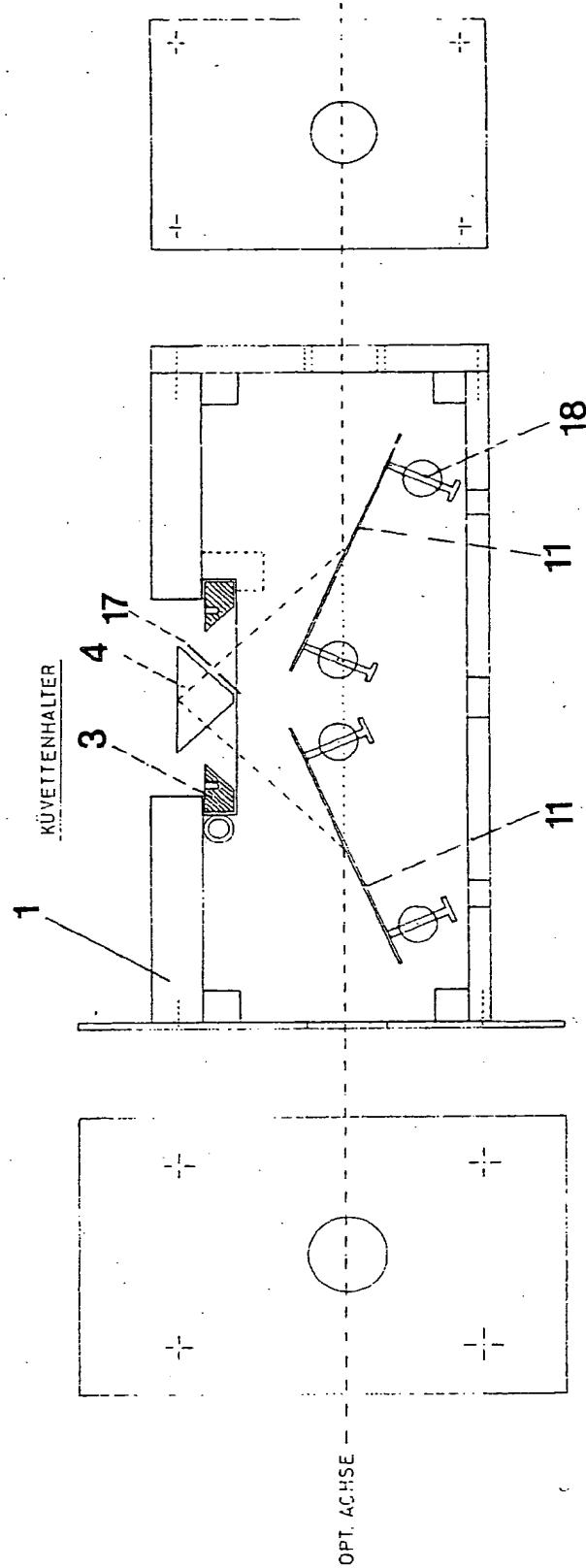


Fig. 3

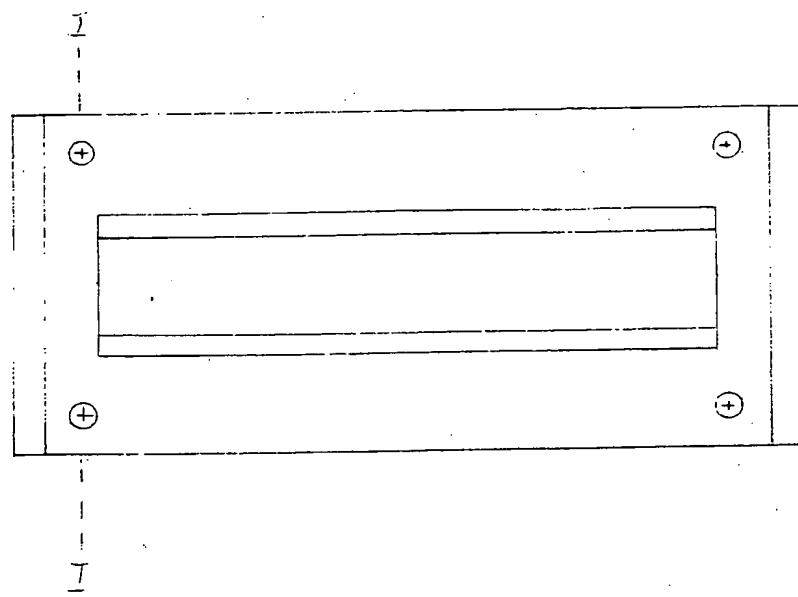
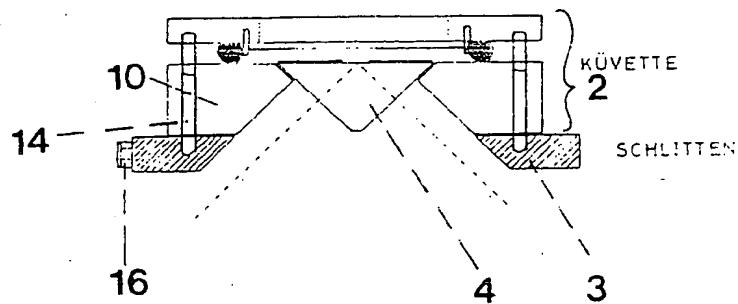


Fig.4

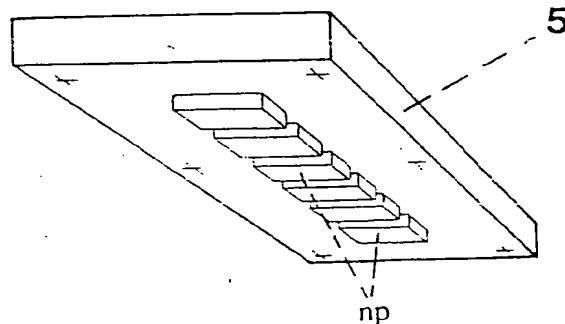


Fig. 5

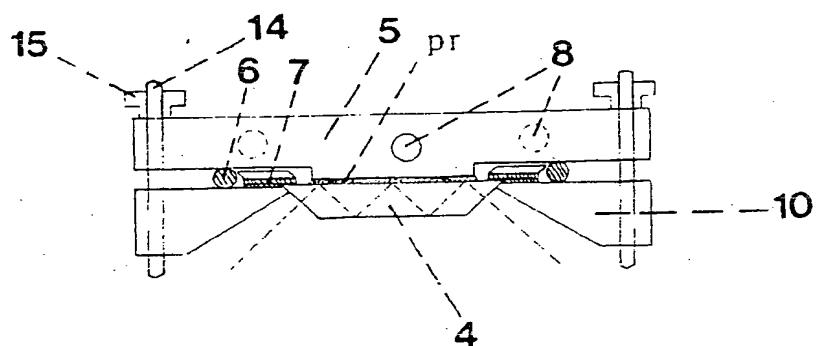


Fig. 6

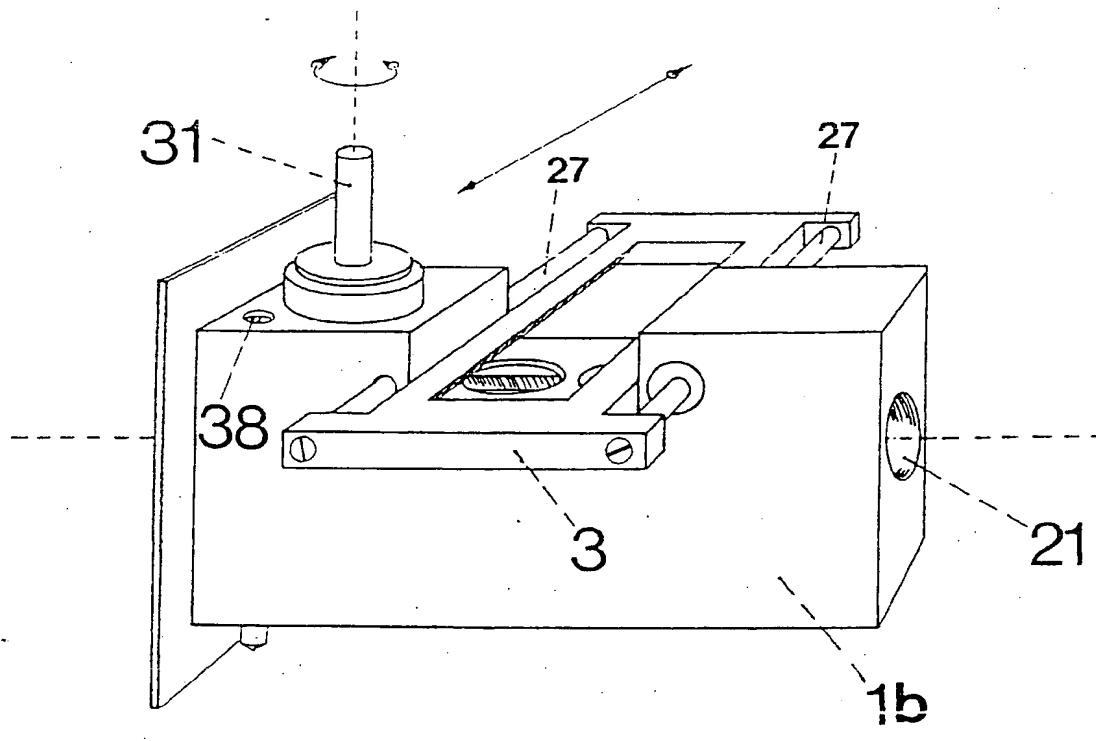


Fig. 7

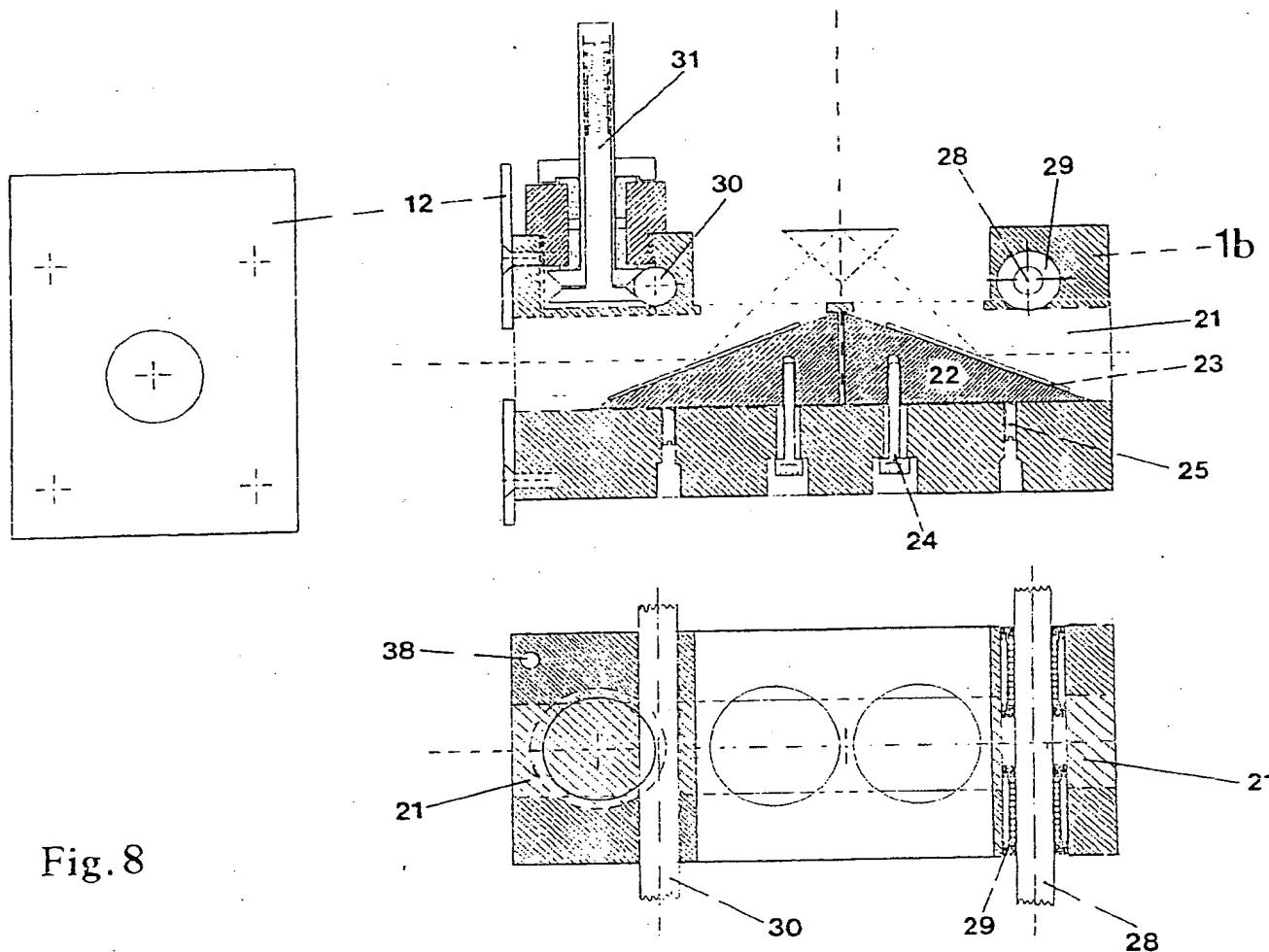


Fig. 8

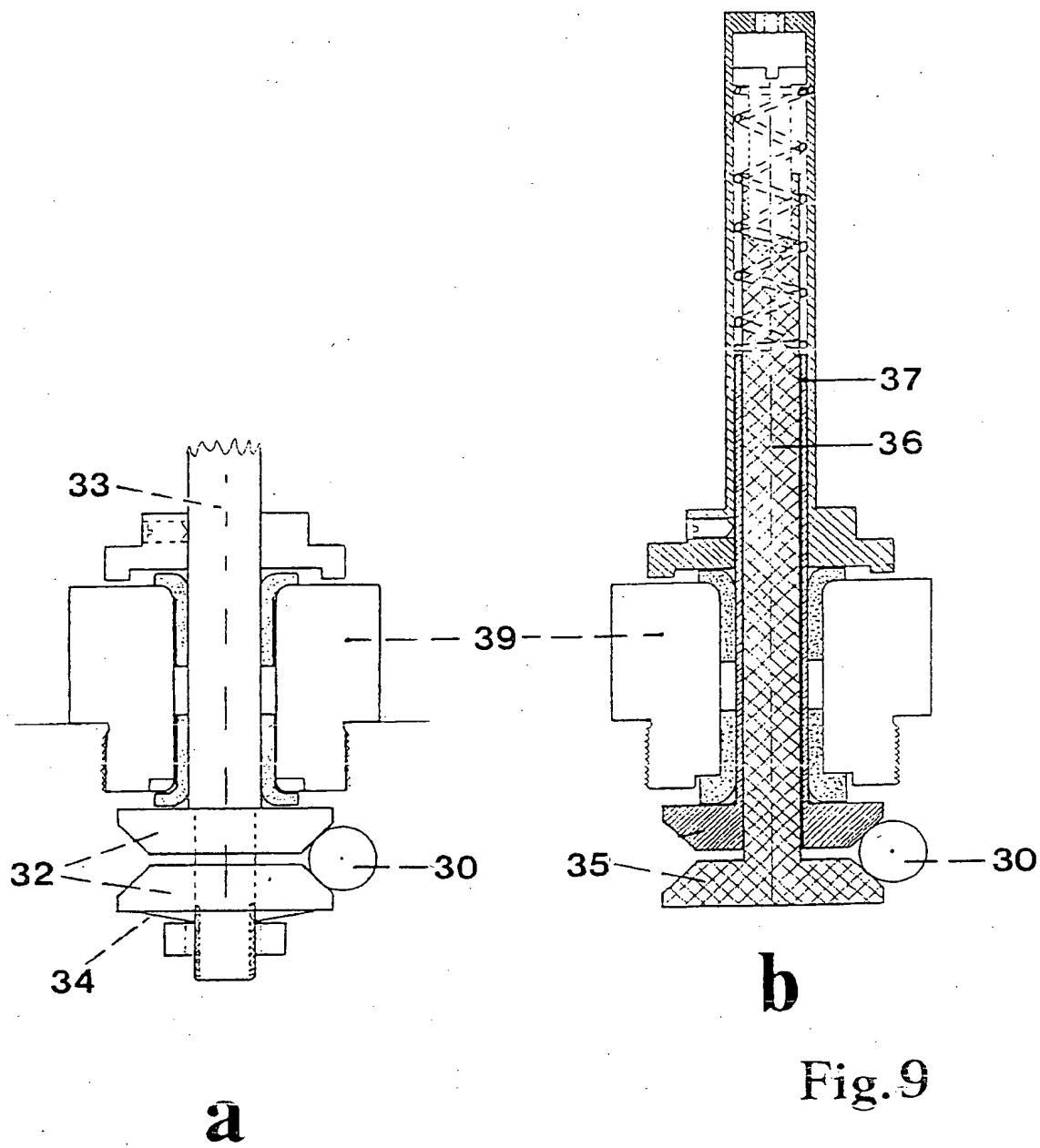


Fig. 9

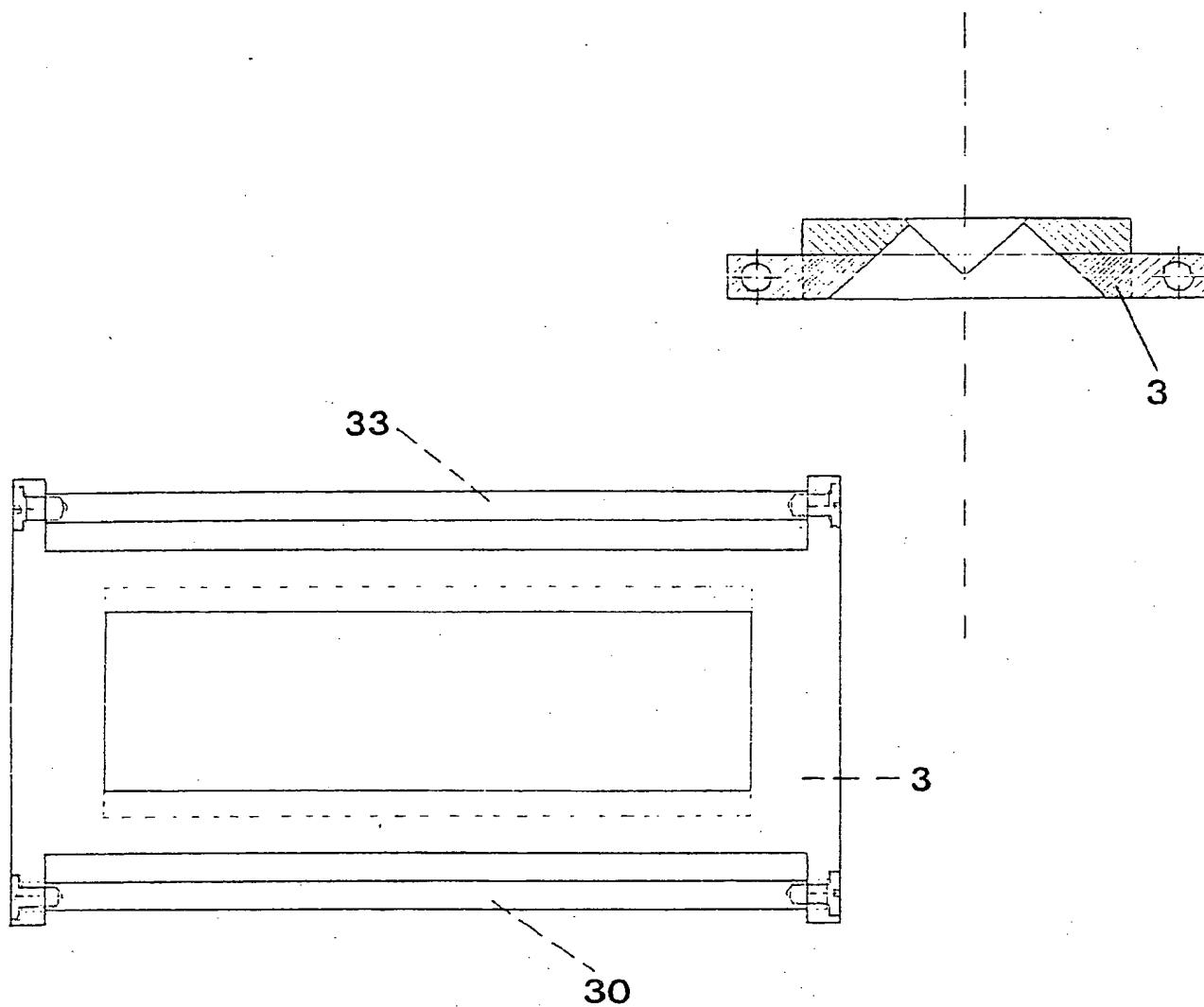


Fig. 10